

09/069273

PCT/JP00/05766

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

25.08.00 #7

715-02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月25日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第238408号

出 願 人

Applicant (s):

日立化成工業株式会社

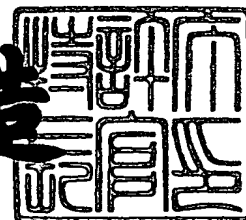
4

PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3078633

【書類名】 特許願

【整理番号】 11300810

【提出日】 平成11年 8月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09J201/00

C09J157/00

【発明の名称】 接着剤組成物、それを用いた回路端子の接続方法及び回路端子の接続構造

【請求項の数】 11

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

【氏名】 有福 征宏

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

【氏名】 渡辺 伊津夫

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

【氏名】 本村 耕治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

【氏名】 小林 宏治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県下館市大字五所宮 1 1 5 0 番地 日立化成工業株式会社 五所宮事業所内

【氏名】 後藤 泰史

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市和台 4 8 日立化成工業株式会社 総合
研究所内

【氏名】 藤縄 貢

【特許出願人】

【識別番号】 000004455

【氏名又は名称】 日立化成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071559

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 邦彦

【電話番号】 03-5381-2409

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010043

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 接着剤組成物、それを用いた回路端子の接続方法及び回路端子の接続構造

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (1) 加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、(2) ラジカル重合性物質、(3) シリコン微粒子を必須成分として含有する接着剤組成物。

【請求項 2】 さらに(4) フィルム形成材を含有する請求項 1 に記載の接着剤組成物。

【請求項 3】 (2) ラジカル重合性物質と(4) フィルム形成材の合計 1 0 0 重量部に対し(3) シリコン微粒子を 5 ~ 2 0 0 重量部含有する請求項 1 または請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 4】 シリコン微粒子の 2 5℃での弾性率が 0. 1 ~ 1 0 0 M P a である請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 5】 フィルム形成材がフェノキシ樹脂である請求項 2 に記載の接着剤組成物。

【請求項 6】 導電性粒子をさらに含有する請求項 1 ないし請求項 5 のいずれかに記載の接着剤組成物。

【請求項 7】 第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に請求項 1 ないし請求項 6 のいずれかに記載の接着剤組成物を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる回路端子の接続方法。

【請求項 8】 少なくとも一方の接続端子の表面が金、銀、錫、白金族の金属、インジウム-錫酸化物 (I T O) から選ばれる少なくとも一種で構成される請求項 7 に記載の回路端子の接続方法。

【請求項 9】 少なくとも一方の接続端子を支持する基板が有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種で構成される請求項 7 または請求項 8 に記載の回路端子の接続方法。

【請求項 1 0】 少なくとも一方の回路部材表面が窒化シリコン、シリコーン化合物、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着している請求項 7 ないし請求項 9 のいずれかに記載の回路端子の接続方法。

【請求項 1 1】 請求項 7 ないし請求項 1 0 のいずれかに記載の回路端子の接続方法で得られる回路端子の接続構造。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、接着剤組成物、それを用いた回路端子の接続方法及び回路端子の接続構造に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、精密電子機器の分野では回路の高密度化が進んでおり、電極幅、電極間隔がきわめて狭くなっているため、配線の脱落、剥離や位置ずれが生じる恐れがある。この問題を解決するため、低温速硬化性に優れ且つ、可使時間を有する電気・電子用の接着剤組成物が開発されている（例えば特開平 1 1 - 9 7 8 2 5 号公報）。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記回路接続部材は接続する回路を構成する材料の種類により接着強度が異なるという問題があった。特に、回路端子を支持する基板がポリイミド樹脂等の有機絶縁物質やガラスの場合、または回路部材表面が窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂でコーティング、もしくはこれらの樹脂が回路部材表面に付着していた場合、著しく接着強度が低下する問題があった。

本発明は、回路端子を支持する基板が有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面が窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着した回路部材に対して特に良好な接着強度が得られる電気・電子用の接着剤組成物、それを用いた回路端子の接続方法及び回路端子の接続構造を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】

本発明の接着剤組成物は、相対峙する回路電極間に介在され、相対向する回路電極を加圧し加圧方向の電極間を電氣的に接続する接着剤組成物であって、（１）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、（２）ラジカル重合性物質、（３）シリコーン微粒子を必須成分として含有する接着剤組成物である。

本発明で使用するシリコーン微粒子としては、平均粒径が $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ であり、 25°C （室温）での弾性率が $0.1 \sim 100 \text{MPa}$ の微粒子が好ましく使用できる。

さらに、本発明では、（１）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、（２）ラジカル重合性物質、（３）シリコーン微粒子に加えて（４）フィルム形成材を含有すると好ましい接着剤組成物であり、フィルム形成材がフェノキシ樹脂であると好ましい。

そして、本発明は、（２）ラジカル重合性物質と（４）フィルム形成材の合計 100 重量部に対し（３）シリコーン微粒子を $5 \sim 200$ 重量部含有すると好ましい接着剤組成物である。

さらに、本発明では、（１）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、（２）ラジカル重合性物質、（３）シリコーン微粒子に導電性粒子または前記（１）～（３）と（４）フィルム形成材に加えて導電性粒子を含有すると好ましい接着剤組成物である。導電性粒子として、表面が、金、銀、白金族の金属から選ばれる少なくとも一種で構成されるものを使用することが好ましい。

本発明の回路端子の接続方法は、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に上記の接着剤組成物を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させるものである。

接続端子の少なくとも一方の表面が金、銀、錫白金族の金属、インジウム－錫酸化物（ITO）から選ばれる少なくとも一種で構成させることができる。

回路端子を支持する基板を有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種

で構成させることができる。

少なくとも一方の回路部材表面が窒化シリコン、シリコン化合物、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着していることができる。

本発明の回路端子の接続構造は、上記した第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とが、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置されており、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に上記の接着剤組成物が介在されており、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子が電氣的に接続されているものである。

【 0 0 0 5 】

【発明の実施の形態】

本発明で使用するシリコン微粒子はシラン化合物やメチルトリアルコキシシラン及び/またはその部分加水分解縮合物を苛性ソーダやアンモニア等の塩基性物質により $\text{pH} > 9$ に調整したアルコール水溶液に添加し、加水分解、重縮合させる方法やオルガノシロキサンの共重合等で得ることができる。

また、分子末端もしくは分子内側鎖に水酸基やエポキシ基、ケチミン、カルボキシル基、メルカプト基などの官能基を含有したシリコン微粒子は、フィルム形成材やラジカル重合性物質への分散性が向上するため好ましい。

本発明の接着剤組成物にシリコン微粒子を用いることで接続端子を支持する基板が有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面が窒化シリコン、シリコン化合物、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着した回路部材に対して特に良好な接着強度が得られるだけでなく、フィルム形成材を用いてフィルム状にした場合、支持材との剥離性が向上するため、このフィルム状接着剤組成物を用いて接続する電子材料に対する転写性が向上する。

本発明で使用するシリコン微粒子は、球状または不定形の微粒子を用いることができ、粒子の平均粒径が $0.1 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$ の微粒子を使用することが好ましい。また、平均粒径以下の粒子が微粒子の粒径分布の80重量%以上を占めるシリコン微粒子が好ましく、微粒子表面をシランカップリング剤で処理した場

合、樹脂に対する分散性が向上するのでより好ましい。

また、本発明で使用するシリコーン微粒子の室温（25℃）の弾性率は0.1～100MPaが好ましく、微粒子の分散性や接続時の界面応力の低減には1～30MPaがより好ましい。

ここで規定した弾性率は、シリコーン微粒子の原料のアルコキシシラン化合物及び/又はその部分加水分解縮合物を重合させたシリコーンゴムを動的広域粘弾性測定により測定した弾性率である。

本発明に用いるシリコーン微粒子は、ラジカル重合性物質、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、フィルム形成材に直接混合することもできるが、有機溶剤に分散させた後に混合した場合、フィルム形成材やラジカル重合性物質に容易に分散できるため好ましい。

シリコーン微粒子の配合量は、ラジカル重合性物質とフィルム形成材の合計100重量部に対し、5～200重量部が好ましく、10～50重量部がより好ましい。5重量部未満であると、接続端子を支持する基板や回路部材表面に対する良好な接着強度や支持材との剥離性が劣るようになる。また、200重量部を超えると、接着剤の凝集力が低下するため良好な接着が得られない恐れがある。

【0006】

本発明で使用する加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤としては、過酸化化合物、アゾ系化合物などの加熱により分解して遊離ラジカルを発生するものであり、目的とする接続温度、接続時間、ポットライフ等により適宜選定されるが、高反応性とポットライフの点から、半減期10時間の温度が40℃以上、かつ、半減期1分の温度が180℃以下の有機過酸化物が好ましく、半減期10時間の温度が60℃以上、かつ、半減期1分の温度が170℃以下の有機過酸化物がより好ましい。接続時間を10秒以下とした場合、硬化剤の配合量は十分な反応率を得るためにラジカル重合性物質とフィルム形成材の合計100重量部に対して、0.1～30重量部とするのが好ましく1～20重量部がより好ましい。硬化剤の配合量が0.1重量部未満では、十分な反応率を得ることができず良好な接着強度や小さな接続抵抗が得られにくくなる傾向にある。配合量が30重量部を超えると、接着剤組成物の流動性が低下したり、接続抵抗が上昇したり、接着剤

組成物のポットライフが短くなる傾向にある。

【0007】

硬化剤は、ジアシルパーオキサイド、パーオキシジカーボネート、パーオキシエステル、パーオキシケタール、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、シリルパーオキサイドなどから選定できる。また、回路部材の接続端子の腐食を押さえるために、硬化剤中に含有される塩素イオンや有機酸は5000ppm以下であることが好ましく、さらに、加熱分解後に発生する有機酸が少ないものがより好ましい。具体的には、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイド、シリルパーオキサイドから選定され、高反応性が得られるパーオキシエステルから選定されることがより好ましい。上記硬化剤は、適宜混合して用いることができる。

【0008】

パーオキシエステルとしては、クミルパーオキシネオデカノエート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシノエデカノエート、t-ヘキシルパーオキシネオデカノエート、t-ブチルパーオキシピバレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシイソブチレート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、t-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ヘキシルパーオキシベンゾエート、t-ブチルパーオキシアセテート等が挙げられる。

【0009】

ジアルキルパーオキサイドとしては、 α , α' -ビス(t-ブチルパーオキシ

) ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン、t-ブチルクミルパーオキサイド等が挙げられる。

【0010】

ハイドロパーオキサイドとしては、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド等が挙げられる。

【0011】

ジアシルパーオキサイドとしては、イソブチルパーオキサイド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド、スクシニクパーオキサイド、ベンゾイルパーオキシトルエン、ベンゾイルパーオキサイド等が挙げられる。

【0012】

パーオキシジカーボネートとしては、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス (4-t-ブチルシクロヘキシル) パーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシメトキシパーオキシジカーボネート、ジ (2-エチルヘキシルパーオキシ) ジカーボネート、ジメトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ (3-メチル-3-メトキシブチルパーオキシ) ジカーボネート等が挙げられる。

【0013】

パーオキシケタールとしては、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ヘキシルパーオキシ) シクロヘキサン、1, 1-ビス (t-ブチルパーオキシ) -3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1- (t-ブチルパーオキシ) シクロデカン、2, 2-ビス (t-ブチルパーオキシ) デカン等が挙げられる。

【0014】

シリルパーオキサイドとしては、t-ブチルトリメチルシリルパーオキサイド、ビス (t-ブチル) ジメチルシリルパーオキサイド、t-ブチルトリビニルシリルパーオキサイド、ビス (t-ブチル) ジビニルシリルパーオキサイド、トリ

ス（ α -ブチル）ビニルシリルパーオキシド、 α -ブチルトリアリルシリルパーオキシド、ビス（ α -ブチル）ジアリルシリルパーオキシド、トリス（ α -ブチル）アリルシリルパーオキシド等が挙げられる。

これらの加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤は、単独又は混合して使用することができ、分解促進剤、抑制剤等を混合して用いてもよい。また、これらの硬化剤をポリウレタン系、ポリエステル系の高分子物質等で被覆してマイクロカプセル化したものは、可使時間が延長されるために好ましい。

【0015】

本発明で使用するラジカル重合性物質としては、ラジカルにより重合する官能基を有する物質であり、アクリレート、メタクリレート、マレイミド化合物等が挙げられる。ラジカル重合性物質はモノマー、オリゴマーいずれの状態でも用いることが可能であり、モノマーとオリゴマーを併用することも可能である。

アクリレート（メタクリレート）の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、イソブチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス[4-（アクリロキシメトキシ）フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-（アクリロキシポリエトキシ）フェニル]プロパン、ジシクロペンテニルアクリレート、トリシクロデカニルアクリレート、トリス（アクリロイロキシエチル）イソシアヌレート、ウレタンアクリレート等が挙げられる。これらは単独又は併用して用いることができ、必要によってはハドロキノン、メチルエーテルハイドロキノン類などの重合禁止剤を適宜用いてもよい。また、ジシクロペンテニル基及び／又はトリシクロデカニル基および／またはトリアジン環を有する場合は、耐熱性が向上するので好ましい。

【0016】

マレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を少なくとも2個以上含有するもので、例えば、1-メチル-2, 4-ビスマレイミドベンゼン、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-p-フェニレンビスマレイミド、

N, N' - m - トルイレンビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - ビフェニレンビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - (3, 3' - ジメチルービフェニレン) ビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - (3, 3' - ジメチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - (3, 3' - ジエチルジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N' - 3, 3' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' - 4, 4 - ジフェニルエーテルビスマレイミド、2, 2 - ビス (4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル) プロパン、2, 2 - ビス (3 - s - ブチル - 4, 8 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル) プロパン、1, 1 - ビス (4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル) デカン、4, 4' - シクロヘキシリデン - ビス (1 - (4 - マレイミドフェノキシ) - 2 - シクロヘキシルベンゼン、2, 2 - ビス (4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル) ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらは単独でもまた組み合わせても使用できる。

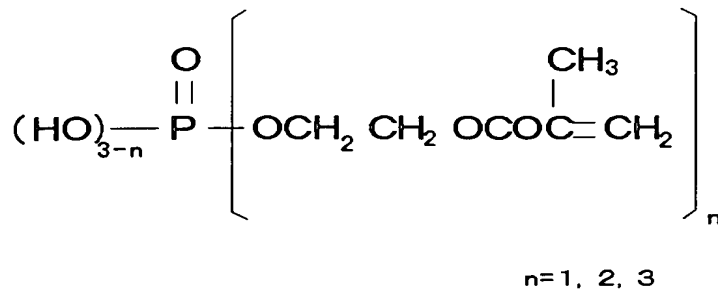
また、上記のラジカル重合性物質に式 1 で示されるリン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質を併用すると金属等の無機物表面での接着強度が向上するので好ましい。

リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質は、無水リン酸と 2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレートの反応物として得られる。具体的には、モノ (2 - メタクリロイルオキシエチル) アシッドフォスフェート、ジ (2 - メタクリロイルオキシエチル) アシッドフォスフェート等がある。これらは単独でもまた組み合わせても使用できる。

【0 0 1 7】

【化 1】

式 1



【0018】

リン酸エステル構造を有するラジカル重合性物質の配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し、0.01～50重量部用いるのが好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。0.01重量部未満では、金属等の無機物表面との接着強度の向上が得られにくく、50重量部を超えると期待される硬化特性が得られなくなる。

本発明の接着剤組成物には、アリル（メタ）アクリレートが添加できる。その配合量は、フィルム形成材とラジカル重合性物質の合計100重量部に対し、0.1～10重量部用いるのが好ましく、0.5～5重量部がより好ましい。0.1重量部未満であると接着強度の劣るようになり、10重量部を超えるとラジカル重合反応性が低いために反応不足が生じ、良好な接着強度が得られにくくなる。

【0019】

本発明で使用するフィルム形成材としては、ポリビニルホルマール樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、キシレン樹脂、フェノキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等が挙げられる。フィルム形成材とは、液状物を固形化し、構成組成物をフィルム形状とした場合に、そのフィルムの取扱いが容易で、容易に裂けたり、割れたり、べたついたりしない機械特性等を付与するものであり、通常の状態での取扱いができるものである。中でも接着性、相溶性、耐熱性、機械強度に優れることからフェノキシ樹脂が好ましい。

フェノキシ樹脂は2官能フェノール類とエパハロヒドリンを高分子量まで反応させるか、又は2官能エポキシ樹脂と2官能フェノール類を重付加させることにより得られる樹脂である。具体的には、2官能フェノール類1モルとエピハロヒドリン0.985～1.015とをアルカリ金属水酸化物の存在下で非反応性溶

媒中で40～120℃の温度で反応させることにより得ることができる。

また、樹脂の機械的特性や熱的特性の点からは、特に2官能性エポキシ樹脂と2官能性フェノール類の配合等量比をエポキシ基/フェノール水酸基=1/0.9～1/1.1としアルカリ金属化合物、有機リン系化合物、環状アミン系化合物等の触媒の存在下で沸点が120℃以上のアミド系、エーテル系、ケトン系、ラクトン系、アルコール系等の有機溶剤中で反応固形分が50重量部以下で50～200℃に加熱して重付加反応させて得たものが好ましい。2官能エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂などがある。2官能フェノール類は2個のフェノール性水酸基を持つもので、例えば、ハイドロキノン類、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールAD、ビスフェノールS等のビスフェノール類などが挙げられる。フェノキシ樹脂はラジカル重合性の官能基により変性されていてもよい。

【0020】

本発明の接着剤組成物には、アクリル酸、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルまたはアクリロニトリルのうち少なくとも一つをモノマー成分とした重合体又は共重合体を使用することができ、グリシジルエーテル基を含有するグリシジルアクリレートやグリシジルメタクリレートを含む共重合体系アクリルゴムを併用した場合、応力緩和に優れるので好ましい。これらアクリルゴムの分子量（重量平均）は接着剤の凝集力を高める点から20万以上が好ましい。

【0021】

本発明の接着剤組成物には、さらに、充填剤、軟化剤、促進剤、老化防止剤、着色剤、難燃化剤、チキソトロピック剤、カップリング剤及びフェノール樹脂やメラミン樹脂、イソシアネート類等を含有することもできる。

充填剤を含有した場合、接続信頼性等の向上が得られるので好ましい。充填剤の最大径が導電粒子の粒径未満であれば使用でき、5～60体積部（接着剤樹脂成分100体積部に対して）の範囲が好ましい。60体積部を超えると信頼性向上の効果が飽和することがあり、5体積部未満では添加の効果が少ない。

カップリング剤としてはケチミン、ビニル基、アクリル基、アミノ基、エポキ

シ基及びイソシアネート基含有物が、接着性の向上の点から好ましい。具体的には、アミノ基を有するシランカップリング剤として、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。ケチミンを有するシランカップリング剤として、上記のアミノ基を有するシランカップリング剤に、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン化合物を反応させて得られたものが挙げられる。

【0022】

本発明の接着剤組成物は導電性粒子が無くても、接続時に相対向する回路電極の直接接触により接続が得られるが、導電粒子を含有した場合、より安定した接続が得られる。

導電性粒子としては、Au、Ag、Ni、Cu、はんだ等の金属粒子やカーボン等があり、十分なポットライフを得るためには、表層はNi、Cu等の遷移金属類ではなくAu、Ag、白金属の貴金属類が好ましくAuがより好ましい。また、Ni等の遷移金属類の表面をAu等の貴金属類で被覆したものでもよい。また、非導電性のガラス、セラミック、プラスチック等に前記した導通層を被覆等により形成し最外層を貴金属類とした場合や熱溶融金属粒子の場合、加熱加圧により変形性を有するので接続時に電極との接触面積が増加し信頼性が向上するので好ましい。貴金属類の被覆層の厚みは良好な抵抗を得るためには、100オングストローム以上が好ましい。しかし、Ni等の遷移金属の上に貴金属類の層をもうける場合では、貴金属類層の欠損や導電粒子の混合分散時に生じる貴金属類層の欠損等により生じる酸化還元作用で遊離ラジカルが発生し保存性低下を引き起こすため、300オングストローム以上が好ましい。そして、厚くなるとそれらの効果が飽和してくるので最大1 μ mにするのが望ましいが制限するものではない。導電性粒子は、接着剤樹脂成分100体積部に対して0.1～30体積部の範囲で用途により使い分ける。過剰な導電性粒子による隣接回路の短絡等を防止するためには0.1～10体積部とするのがより好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明の接着剤組成物をフィルムに成形し、接着剤組成物を 2 層以上に分割し、加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤を含有する層と導電性粒子を含有する層に分割した場合、ポットライフの向上が得られる。

本発明の接着剤組成物は、I C チップとチップ搭載基板との接着や電気回路相互の接着用のフィルム状接着剤として使用することもできる。すなわち、第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に本発明の接着剤組成物（フィルム状接着剤）を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させることができる。

このような回路部材としては半導体チップ、抵抗体チップ、コンデンサチップ等のチップ部品、プリント基板等の基板等が用いられる。

これらの回路部材には接続端子が通常は多数（場合によっては単数でもよい）設けられており、前記回路部材の少なくとも 1 組をそれらの回路部材に設けられた接続端子の少なくとも一部を対向配置し、対向配置した接続端子間に本発明の接着剤を介在させ、加熱加圧して対向配置した接続端子同士を電氣的に接続して回路板とする。

回路部材の少なくとも 1 組を加熱加圧することにより、対向配置した接続端子同士は、直接接触により又は接着剤組成物中の導電性粒子を介して電氣的に接続することができる。

【 0 0 2 4 】

本発明の接着剤組成物は、接続時に接着剤が熔融流動し相対向する回路電極の接続を得た後、硬化して接続を保持するものであり、接着剤の流動性は重要な因子である。厚み 0. 7 mm、1 5 mm×1 5 mm のガラスを用いて、厚み 3 5 μ m、5 mm×5 mm の回路接続用樹脂組成物からなる回路用接続材料をこのガラスに挟み、1 5 0℃、2 MP a、1 0 秒で加熱加圧を行った場合、初期の面積（A）と加熱加圧後の面積（B）を用いて表される流動性（B）／（A）の値は 1. 3～3. 0 であることが好ましく、1. 5～2. 5 であることがより好ましい

。1.3未満では流動性が悪く、良好な接続が得られない場合があり、3.0を超える場合は、気泡が発生しやすく信頼性に劣る場合がある。

本発明の接着剤組成物の硬化後の25℃での弾性率は100～3000MPaが好ましく、300～2000MPaがより好ましい。この場合、接続後の樹脂の内部応力を低減し、接着力の向上に有利であり、かつ、良好な導通特性が得られる。

【0025】

本発明の接着剤組成物は、示差走査熱量計（DSC）を用いた10℃/minの昇温速度における測定において、発熱量の立ち上がり温度（Ta）が70℃～110℃の範囲内で、ピーク温度（Tp）がTa+5～30℃であり、かつ終了温度（Te）が160℃以下であることが好ましい。

本発明の回路端子の接続方法は、ラジカル重合による硬化性を有する接着剤組成物を接続端子の表面が、金、銀、錫、白金族の金属、インジウム-錫酸化物（ITO）から選ばれる少なくとも一種から構成される接続端子（電極回路）に形成した後、もう一方の接続端子（回路電極）を位置合わせし加熱、加圧して接続することができる。

【0026】

本発明においては、接続端子を支持する基板がポリイミド樹脂等の有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面が窒化シリコン、シリコン化合物、ポリイミド樹脂、シリコン樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着した回路部材に対して特に良好な接着強度が得られる電気・電子用の接着剤組成物の提供が可能となる。

【0027】

【実施例】

（実施例1）

（ウレタンアクリレートの合成）

平均分子量800のポリカプロラクトンジオール 400重量部と、2-ヒドロキシプロピルアクリレート 131重量部、触媒としてジブチル錫ジラウレート 0.5重量部、重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル 1.

0 重量部を攪拌しながら 5 0℃に加熱して混合した。次いで、イソホロンジイソシアネート 2 2 2 重量部を滴下し更に攪拌しながら 8 0℃に昇温してウレタン化反応を行った。イソシアネート基の反応率が 9 9 %以上になったことを確認後、反応温度を下げてウレタンアクリレート A を得た。

【 0 0 2 8 】

シリコーン微粒子は 2 0℃でメチルトリメトキシシランを 3 0 0 r p m で攪拌した pH 1 2 のアルコール水溶液に添加し、加水分解、縮合させ 2 5℃における弾性率 8 M P a、平均粒径 2 μ m の球状粒子を得た。

得られたシリコーン微粒子 1 0 0 重量部を重量比でトルエン／酢酸エチル = 5 0 / 5 0 の混合溶剤 1 0 0 重量部に分散した。

遊離ラジカル発生剤として、t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネートを用いた。

導電性粒子は、ポリスチレンを核とする粒子の表面に、厚み 0. 2 μ m のニッケル層を設け、このニッケル層の外側に厚み 0. 0 4 μ m の金層を設け、平均粒径 1 0 μ m の導電性粒子を作製した。

【 0 0 2 9 】

固形重量比でウレタンアクリレート A 9 9 g、リン酸エステル型アクリレート（共栄社油脂株式会社製、商品名：P 2 M）1 g、シリコーン微粒子 3 0 g、t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート 5 g となるように配合し、さらに導電性粒子を 3 体積%配合分散させて液状の接着剤組成物を得た。

【 0 0 3 0 】

（実施例 2）

フェノキシ樹脂（ユニオンカーバイド株式会社製、商品名 P K H C、平均分子量 4 5 0 0 0）5 0 g を、重量比でトルエン（沸点 1 1 0. 6℃、S P 値 8. 9 0）／酢酸エチル（沸点 7 7. 1℃、S P 値 9. 1 0）= 5 0 / 5 0 の混合溶剤に溶解して、固形分 4 0 重量%の溶液とした。

固形重量比でフェノキシ樹脂 5 0 g、ウレタンアクリレート A 4 9 g、リン酸エステル型アクリレート 1 g、t -ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネート 5 g、シリコーン微粒子 5 g となるように配合し、導電性粒子を

3体積%配合分散させ、厚み $80\mu\text{m}$ の片面を表面処理したPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムに塗工装置を用いて塗布し、 70°C 、10分の熱風乾燥により、接着剤層の厚みが $20\mu\text{m}$ のフィルム状接着剤組成物を得た。

【0031】

（実施例3～5）

フェノキシ樹脂／ウレタンアクリレートA／リン酸エステル型アクリレート／シリコーン微粒子／*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネートの固形重量比を $50\text{g}/49\text{g}/1\text{g}/20\text{g}/5\text{g}$ （実施例3）、 $30\text{g}/69\text{g}/1\text{g}/10\text{g}/5\text{g}$ （実施例4）、 $30\text{g}/40\text{g}/30\text{g}/10\text{g}/5\text{g}$ （実施例5）としたほかは実施例2と同様にしてフィルム状接着剤組成物を得た。

【0032】

（比較例1）

ウレタンアクリレートA／リン酸エステル型アクリレート／*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノネートの固形重量比を $99\text{g}/1\text{g}/5\text{g}$ とし、液状の接着剤組成物を得た。

【0033】

（比較例2）

シリコーン微粒子を用いない他は、実施例2と同様にしてフィルム状接着剤組成物を得た。

【0034】

（回路の接続）

ライン幅 $50\mu\text{m}$ 、ピッチ $100\mu\text{m}$ 、厚み $18\mu\text{m}$ の銅回路500本をポリイミドフィルム（厚み $100\mu\text{m}$ ）上に形成したフレキシブル回路板（2層FPC）及び、ポリイミドとポリイミドと銅箔を接着する接着剤及び厚み $18\mu\text{m}$ の銅箔からなる3層構成で、ライン幅 $50\mu\text{m}$ 、ピッチ $100\mu\text{m}$ のフレキシブル回路板（3層FPC）と厚み 1.1mm のガラス上にインジウム-錫酸化物（ITO）を蒸着により形成したITO基板（表面抵抗 $<20\Omega/\square$ ）を上記接着剤組成物を用い 160°C 、 3MPa で10秒間加熱加圧して幅 2mm にわたり接続した。このとき、液状の接着剤組成物はITO基板上に塗布し、フィルム状接着剤組

成物はあらかじめITO基板上に、接着剤組成物の接着面を貼り付けた後、70℃、0.5MPaで5秒間加熱加圧して仮接続し、その後、PETフィルムを剥離してもう一方のFPCと接続した。

【0035】

(接続抵抗の測定)

回路の接続後、上記接続部を含むFPCの隣接回路間の抵抗値を、初期と、85℃、85%RHの高温高湿槽中に500時間保持した後にマルチメータで測定した。抵抗値は隣接回路間の抵抗150点の平均で示した。

【0036】

(接着強度の測定)

回路の接続後、90度剥離、剥離速度50mm/minで接着強度の測定を行った。

【0037】

(絶縁性の評価)

得られた接着剤組成物を用いて、ライン幅50μm、ピッチ100μm、厚み18μmの銅回路を交互に250本配置した櫛形回路を有するプリント基板とライン幅50μm、ピッチ100μm、厚み18μmの銅回路を500本有するフレキシブル回路板(FPC)を160℃、3MPaで10秒間加熱加圧して幅2mmにわたり接続した。この接続体の櫛形回路に100Vの電圧を印加し、85℃、85%RH高温高湿試験500時間後の絶縁抵抗値を測定した。

【0038】

(流動性の評価)

厚み35ミクロン、5mm×5mmの回路用接続材料を用い、これを厚み0.7mm、15mm×15mmのガラスに挟み、150℃、2MPa、10秒で加熱加圧を行った。初期の面積(A)と加熱加圧後の面積(B)を用いて流動性(B)/(A)の値を求めた。

【0039】

(硬化後の弾性率)

液状の接着剤組成物は金型に流し込み160℃、1分間加熱して硬化させ棒状

の硬化物を作製し、フィルム状の接着剤組成物は 1 6 0 ℃ のオイル中に 1 分間浸漬し硬化させフィルム状の硬化物を作製し、貯蔵弾性率を動的粘弾性測定装置を用いて測定（昇温速度 5 ℃ / 分、1 0 H z）し、2 5 ℃ の弾性率を測定した。

【 0 0 4 0 】

（ D S C の測定）

得られた接着剤組成物を用いて、示差走査熱量計（ D S C、 T A インスツルメント社製、商品名 9 1 0 型）で 1 0 ℃ / 分の測定において発熱反応の立ち上がり温度（ T a ）、ピーク温度（ T p ）、終了温度（ T e ）を求めた。

上記の測定結果を表 1 に示した。

【0041】

【表 1】

接着剤 組成物	2 層 FPC 接着力 (N/m)		3 層 FPC 接着力 (N/m)		接続抵抗 (Ω)		絶 縁 抵抗 (Ω)	流動性 (%)	弾性 率 (MPa)	D S C (°C)		
	初 期	耐湿 後	初期	耐湿 後	初期	耐湿 後				Ta	Tp	Te
実施例 1	400	200	900	600	0.9	1.3	>10 ⁹	2.5	500	88	105	140
実施例 2	700	400	1200	900	1.2	1.4	>10 ⁹	1.9	800	87	108	148
実施例 3	750	550	1300	1000	1.7	1.8	>10 ⁹	1.7	700	90	107	147
実施例 4	650	450	1100	1000	1.1	1.3	>10 ⁹	1.8	800	89	109	147
実施例 5	680	400	1250	950	1.2	1.3	>10 ⁹	1.9	800	89	108	148
比較例 1	50	10	600	300	0.9	1.3	>10 ⁹	2.6	600	87	104	143
比較例 2	100	20	700	500	1.2	1.4	>10 ⁹	1.8	700	88	107	148

【0042】

比較例 1、2 は、シリコン微粒子が配合されていない。これに対して、シリコン微粒子を配合した実施例 1～5 は、接続端子を支持する基板表面にポリイミド樹脂が露出した 2 層 FPC、接着剤が露出した 3 層 FPC での接着力が大幅に向上している。また、耐湿後の接着力も大きい。

【 0 0 4 3 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明によれば、接続端子を支持する基板がポリイミド樹脂等の有機絶縁物質、ガラスから選ばれる少なくとも一種からなる回路部材及び表面がシリコン樹脂、ポリイミド樹脂から選ばれる少なくとも一種でコーティングもしくは付着した回路部材に対して良好な接着強度が得られる電気・電子用の接着剤組成物を提供が可能となる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 回路端子を支持する基板が有機絶縁物質、ガラスである回路部材や表面が窒化シリコン、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂等でコーティングされたり、付着した回路部材に対して特に良好な接着強度が得られる電気・電子用の接着剤組成物、それを用いた回路端子の接続方法及び回路端子の接続構造を提供する。

【解決手段】 相対峙する回路電極間に介在され、相対向する回路電極を加圧し加圧方向の電極間を電氣的に接続する接着剤組成物であって、（１）加熱により遊離ラジカルを発生する硬化剤、（２）ラジカル重合性物質、（３）シリコーン微粒子を必須成分として含有する接着剤組成物。第一の接続端子を有する第一の回路部材と、第二の接続端子を有する第二の回路部材とを、第一の接続端子と第二の接続端子を対向して配置し、前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子の間に前記の接着剤組成物を介在させ、加熱加圧して前記対向配置した第一の接続端子と第二の接続端子を電氣的に接続させる回路端子の接続方法。これにより得られる回路端子の接続構造。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 5 5]

1. 変更年月日	1 9 9 3 年 7 月 2 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号
氏 名	日立化成工業株式会社

